



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 35 635 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 L 49/00
H 01 J 37/28
G 01 H 17/00

⑳ Aktenzeichen: P 44 35 635.8
㉔ Anmeldetag: 6. 10. 94
㉕ Offenlegungstag: 5. 6. 96

DE 44 35 635 A 1

㉑ Anmelder:
Institut für Physikalische Hochtechnologie eV, 07743
Jena, DE; Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung
der Wissenschaften eV, 14195 Berlin, DE

㉒ Vertreter:
R. Pfeiffer und Kollegen, 07743 Jena

㉓ Erfinder:
Jovin, Thomas, Dr., 37077 Göttingen, DE; Schaper,
Achim, Dr., 30449 Hannover, DE; Fritzsche,
Wolfgang, 07743 Jena, DE; Pechmann, Rainer, 07747
Jena, DE; Köhler, Johann Michael, Dr., 07751
Golmsdorf, DE

⑤4 Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤7 Die Erfindung betrifft einen Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Die Aufgabe der Erfindung, einen Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, der insbesondere für die Abbildung und Vermessung empfindlicher Proben, wie Biomolekülen unter nativen Bedingungen, einsetzbar ist, wobei eine verringerte Kraftkonstante als nach dem Stand der Technik einstellbar sein soll, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Mikrobiegebalken aus einem polymeren Material mit einem Elastizitätsmodul in der Größenordnung von 2 GPa unter Anwendung mikrolithografischer Strukturierungsmethoden gefertigt ist.

DE 44 35 635 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 96 602 023/12

2/27

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie und ein Verfahren zu seiner Herstellung, der insbesondere zur Abbildung und Vermessung empfindlicher, weicher Proben, wie Biomolekülen unter nativen Bedingungen, Anwendung findet. Das Verfahren der atomaren Kraftmikroskopie ist seit einigen Jahren bekannt und hinlänglich beschrieben worden (vgl. u. a. K. Wickramasinghe; Scanning probe microscopy; Current status and future trends; J. Vac. Sci. Technol. A 8, Jan/Feb 1990, S. 363). Ein Hauptaspekt bei der Entwicklung entsprechender Probenabtastsysteme, der auch vorliegender Erfindung zugrunde liegt, ist eine entsprechende Gestaltung der zum Einsatz gelangenden Biegebalken (sog. Cantilever). Die vornehmlich nach dem Stand der Technik eingesetzten Biegebalken bestehen dabei aus Si, Si_3N_4 oder SiO_2 . Ebenso sind aus dünnen Metallfolien oder Drähten hergestellte Biegebalken bekannt (vgl. T.R. Albrecht et al; Microfabrication of cantilever styli for atomic force microscope; J. Vac. Sci. Technol. A, Jul/Aug 1990, S. 3386—3396). Diese Biegebalken werden sowohl in kontaktbehafteten als auch in kontaktlosen Abtastverfahren eingesetzt. Die Hauptforderungen, die an solche Biegebalken gestellt werden sind: eine niedrige Kraftkonstante, eine hohe Resonanzfrequenz, kurze Balkenlängen und zumeist auch eine hohe laterale Steifigkeit des Biegebalkens. Diese zum Teil gegenläufigen Forderungen werden nach dem Stand der Technik durch eine Massenverringering des Biegebalkens gelöst, weshalb ausgefeilte Technologien der sogenannten Dünnschichttechnik und Mikrostrukturierung zur Anwendung gelangen, die im Rahmen der Herstellung integrierter Schaltkreise und der Mikrosystemtechnik hinlänglich bekannt sind. Derart hergestellte Biegebalken besitzen üblicherweise erreichbare Resonanzfrequenzen zwischen 10—100 kHz und entsprechende Federkonstanten bei 10^{-2} N/m. Nach dem Stand der Technik eingesetzte Biegebalken weisen rechteckförmige bzw. V-förmige Geometrien auf; letztere besitzen dabei eine höhere laterale Steifigkeit.

Als besonders robuste Biegebalken haben sich aus Si_3N_4 gefertigte erwiesen, die eine höhere Bruchfestigkeit als aus SiO_2 gefertigte bei Schockvibrationen aufweisen. Werden, was für die meisten Meßaufgaben erforderlich ist, die Biegebalken mit gesonderten Abtastspitzen versehen, sind gesonderte zusätzliche, relativ aufwendige weitere Maßnahmen erforderlich, die von der Anbringung von Diamantspitzen bis zu Mikrostrukturierungs- und Platinierungsverfahren reichen, wodurch bspw. Spitzen aus Wolfram oder Silizium (im Falle der Verwendung von Siliziumbiegebalken) hergestellt wurden (vgl. T.R. Albrecht et al; Microfabrication of cantilever styli for atomic force microscope; J. Vac. Sci. Technol. A, Jul/Aug 1990, S. 3386—3396).

Besonders bei der Abbildung und Vermessung empfindlicher Proben, wie Biomolekülen unter nativen Bedingungen, stoßen die bekannten Mikrobiegebalken und ihre Spitzengestaltung an ihre Grenzen, da sie die Proben in unzulässiger Weise beeinflussen oder gar zerstören. Eine weitere Verringerung der Biegebalkendicke, zwecks Verringerung der Kraftkonstante, stößt jedoch an technologische Grenzen. Ebenso ist ihre weitere beliebige Dimensionsveränderung nicht möglich. An dieser Stelle setzt die Erfindung an.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, der insbesondere für die Abbildung und Vermessung empfindlicher Proben, wie Biomolekülen unter nativen Bedingungen, einsetzbar ist, wobei eine verringerte Kraftkonstante als nach dem Stand der Technik einstellbar sein soll.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche gelöst.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß ohne wesentliche Dimensionierungsveränderungen des Mikrobiegebalkens eine gezielte Anpassung der gewünschten Kraftkonstante und der Resonanzfrequenz einig über eine definierte Einstellung des Elastizitätsmoduls durch Auswahl eines polymeren Werkstoffs und vorgebbare Einstellung seiner Elastizitätseigenschaften für den Mikrobiegebalken vornehmbar ist. Überraschend sind die Standzeiten, die für den Mikrobiegebalken bei seinem Einsatz zur Vermessung und Abbildung weicher Proben erreichbar sind.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 zwei mögliche Mikrobiegebalkenausbildungen gemäß der Erfindung auf einem Trägerchip,

Fig. 2 die Fig. 1 im seitlichen Schnitt und

Fig. 3a) bis e) veranschaulicht eine mögliche Realisierung erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens und danach gefertigten erfindungsgemäßen Mikrobiegebalken in Einzelschritten.

In Fig. 1 sind auf einem Trägerchip 2, bspw. aus Silizium bestehend, ein streifenförmig ausgebildetes Biegeelement 1 und ein V-förmig ausgebildetes Biegeelement 1' mit denselben lateralen Ausdehnungen L und einer Breite b dargestellt. Diese geometrischen Ausdehnungen können denen gemäß bisher nach dem Stand der Technik bekannten Dimensionierungen entsprechen. Die Länge des Mikrobiegebalkens wird im Allgemeinen in der Größenordnung von 100 μm und die Breite in der Größenordnung von 10—20 μm festgelegt. Jedoch besteht, je nach Anwendungsfall entsprechend der Erfindung hier die Möglichkeit, im Gegensatz zum Stand der Technik, diese auch wesentlich kleiner auszubilden, ohne die Kraftkonstante des Biegebalkens, bei gleichzeitiger Einhaltung der gewünschten Resonanzfrequenz, in unzulässiger Weise zu erhöhen.

Fig. 2 zeigt die Ausbildung gemäß Fig. 1 im seitlichen Schnitt. Hier ist zusätzlich eine Tastspitze 3 erkennbar, die vorteilhaft aus demselben Material, wie dem des Biegebalkens gefertigt sein kann, was erhebliche technologische Erleichterungen gemessen am Stand der Technik mit sich bringt. Herstellungsbedingt kann auf dem Trägerchip 1 eine zusätzliche Opferschicht 4 aufgebracht sein.

In Fig. 3a) bis e) wird schließlich eine Herstellungsmöglichkeit erfindungsgemäßen Mikrobiegebalkens anhand von Einzelprozeßschritten beschrieben.

Dabei zeigt Fig. 3a) einen Ausschnitt aus einem, zur Mikrobiegebalkenherstellung vorbereiteten Siliziumwafer. Dabei ist ein Siliziumwafer 2, der beidseitig mit einem Schichtpaket 5 aus SiO_2 — Si_3N_4 — SiO_2 beschichtet ist, Ausgangspunkt der weiteren Herstellung. Durch fachgemäße photolithographische und anisotrope naßchemische Strukturierungsverfahren werden rechteckförmige Ausnehmungen 8 im Siliziumträgermaterial derart

erzeugt, daß diese Ausnehmungen einseitig von einer Membran des Schichtpaketes 5 aus $\text{SiO}_2\text{—Si}_3\text{N}_4\text{—SiO}_2$ überdeckt bleiben. Membranseitig wird der Siliziumwafer ganzflächig mit einer als Haftschrift wirkenden Schicht, im Beispiel bestehend aus einer ca. 50 nm dicken, gesputterten Ti-Schicht 6, beschichtet, welche ihrerseits mit einer Opferschicht 4, im Beispiel bestehend aus einer ca. 4 µm dicken, gesputterten Cu-Schicht, versehen wird, worauf abermals eine ca. 100 nm dicke Beschichtung mit einer Ti-Schicht 61 erfolgt. Durch Aufschleudern wird auf dieser Ti-Schicht 61 ein in Lösung befindliches Polymer mit einer Dicke von 1 bis 2 µm aufgebracht. Diese Polymerschicht 7 wird in einem anschließenden Temperschritt bei Temperaturen zwischen 160°C ... 200°C vernetzt, wobei sich je nach Temperaturführung die Vernetzungsgrade entsprechend der später für den Mikrobiegebalken gewünschten Federkonstanten vorgebar einstellen lassen. Die Temperaturgradienten beim Temperprozeß sollten dabei hinreichend klein gewählt werden. Eine definierte Einstellung der mechanischen Eigenschaften wird durch Temperung erreicht, die bekanntermaßen bei Novolaken in einem Temperaturbereich von 180°C ... 200°C und bei PMMA von 160°C ... 180°C liegt. Anschließend wird diese Polymerschicht 7 mit einer weiteren, ca. 100 nm dicken, gesputterten Ti-Schicht 62 versehen. Durch eine anschließende photolithografische Strukturierung wird in die letztgenannte Ti-Schicht 62 eine Struktur eingebracht, die der gewünschten Mikrobiegebalkenstruktur 1, 1' entspricht. Die so strukturierte Ti-Schicht 62 dient als Maskierungsschicht für die darunter liegende Polymerschicht 7, die in einem nachfolgenden Ionenätzschritt in reaktiver Atmosphäre strukturiert wird. Daran anschließend wird die unter der Polymerschicht 7 freigelegte Ti-Schicht 61 mittels naßchemischen Ätzens der vorbestimmten Struktur angepaßt, wobei gleichzeitig die oberste Ti-Schicht 62 entfernt wird. Auf die nunmehr freigelegte, strukturierte Polymerschicht 7 wird, wenn der herzustellende Mikrobiegebalken 1, 1' über eine Abtastspitze 3 verfügen soll, diese an der vorbestimmten Stelle mittels des sogenannten EBD-Verfahrens (electron beam deposition) abgeschieden. Dieser Schritt wird in einem Rasterelektronenmikroskop vorgenommen, wobei sich im Rezipienten vorhandene Gasmoleküle unter dem Einfluß des auf den Abscheideort fixierten Elektronenstrahls abscheiden. Auf diese Weise sind Abtastspitzen mit einer Höhe von ca. 1 µm bei einem Spitzenradius zwischen 10 ... 20 nm herstellbar. Die Entfernung der Cu-Opferschicht 4 unter dem Mikrobiegebalken 1, 1' wird in einem nachfolgenden selektiven isotropen Ätzschritt durchgeführt, womit die gewünschte, freitragende Struktur 1, 1' erhalten wird. Das gesamte Siliziumwafer wird in einem folgenden Schritt in bekannter Weise durch Trennung entlang von strichliniert dargestellten Linien X-X vereinzelt, wodurch man eine Vielzahl einzelner Mikrobiegebalkenelemente erhält, wobei gleichzeitig die verbliebene Membranschicht 5 entfernt wird. Ein auf solche Weise erhaltbares Einzelelement ist in Fig. 3e) in Draufsicht und im seitlichen Schnitt entlang einer Linie Y-Y dargestellt.

In nachstehender Tabelle sollen beispielhaft mittels der Erfindung erzielbare Parameter solchen gemäß dem Stand der Technik erreichbaren gegenübergestellt werden. Die in Klammern angeführten Angaben (R) und (V) stehen jeweils für eine rechteckförmige (R) bzw. V-förmige (V) Ausbildung des Mikrobiegebalkens.

Biegebalken	Länge L (µm)	Breite b (µm)	Dicke d (µm)	ermittelte Kraftkon- stante (N/m)	ermittelte Resonanz- frequenz (kHz)
Novolak (R)	80	8	2	0,063	66
Novolak (R)	100	8	2	0,032	42
Novolak (R)	120	8	2	0,019	29
Novolak (R)	140	8	2	0,012	21
Novolak (V)	80	8	1	0,016	33
Novolak (V)	100	8	1	0,008	21
Novolak (V)	120	8	1	0,005	14
Novolak (V)	140	8	1	0,003	10
Si_3N_4 (R)	100	10	0,3	0,01	33
Si_3N_4 (V)	100	22	0,3	0,047	33
Si(V)	95	13	0,6	0,03	19
Si(V)	180	18	0,6	0,2	77

Obwohl die dargestellten Ergebnisse aufgrund der unterschiedlichen Geometrien vorliegender erfindungs-
mäßiger Mikrobiegebalken und kommerziell verfügbaren nicht unmittelbar vergleichbar sind, sind die erzielbaren
Vorteile der Erfindung ersichtlich. Da die technologischen Grenzen für die Schichtdicke d, die bei ca. 1 µm liegt,
im Beispiel bei weitem noch nicht erreicht sind, und die Schichtdicke d mit der dritten Potenz in die Kraftkon-

stante eingeht, werden die noch verfügbaren beträchtlichen Reserven offensichtlich.

Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, den Mikrobiegebalken als multimodalen Sensor auszuführen. Darunter soll verstanden werden, daß für das polymere Material des Mikrobiegebalkens eins mit lichtleitenden Eigenschaften bei vorgebbaren Wellenlänge gewählt wird. Dabei wäre eine Ausführung dergestalt denkbar, daß eine transparente Polymerschicht 7 zwischen zwei weitere Polymerschichten niederen Brechungsindex eingebettet wird, bzw. den äußeren Oberflächen der Polymerschicht 7 ein entsprechend niederer Brechungsindex, bspw. durch gezielt eingebrachte Dotierungen gegeben wird. Ebenso ist es natürlich möglich, die Polymerschicht 7 beidseitig zu verspiegeln, was im unter Fig. 3 dargestellten Ausführungsbeispiel besonders leicht dadurch erreicht werden kann, indem die im Fertigungsprozeß entfernte Ti-Schicht 62, nach erfolgten Strukturierungsschritten, wieder, bspw. durch Sputtern herstellbare, dünne Metallschicht erneut aufgebaut wird. Auf diese Weise ist es möglich, eine ebenfalls transparente Abtastspitze 3 an die lichtleitende Polymerschicht anzubinden und zugleich eine optische Probenabtastung vorzunehmen.

Bezugszeichenliste

- 1, 1' — Mikrobiegebalken
- 2 — Siliziumwafer
- 3 — Abtastspitze
- 4 — Opferschicht (Cu)
- 5 — Membranschicht (SiO_2 — Si_3N_4 — SiO_2)
- 6, 61, 62 — Ti-Schichten
- 7 — Polymerschicht
- 8 — Ausnehmung
- X-X — Trennlinie
- Y-Y — Schnittlinie

Patentansprüche

1. Mikrobiegebalken für die atomare Kraftmikroskopie eine an sich übliche Geometrie aufweisend, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus einem polymeren Material mit einem Elastizitätsmodul in der Größenordnung von 2 GPa gefertigt ist.
2. Mikrobiegebalken nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus wenigstens einem polymeren Werkstoff besteht.
3. Mikrobiegebalken nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus Novolak besteht.
4. Mikrobiegebalken nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus Polymethylmethacrylat besteht.
5. Mikrobiegebalken nach mindestens einem der Ansprüche 2. bis 4., dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus einem Schichtpaket gleicher oder voneinander in der chemischen Zusammensetzung abweichender polymerer Werkstoffe besteht.
6. Mikrobiegebalken nach mindestens einem der Ansprüche 2. bis 4., dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus einem Schichtpaket polymerer Werkstoffe besteht, dessen Einzelschichten ein voneinander abweichender Vernetzungs- bzw. Verfestigungsgrad gegeben ist.
7. Mikrobiegebalken nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken eine Abtastspitze aufweist, die in ihrer Zusammensetzung wenigstens einem der Materialien des Mikrobiegebalkens, bevorzugt dem der zu vermessenden Probe gegenüberstehenden, entspricht.
8. Mikrobiegebalken nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrobiegebalken aus einem optisch transparentem Material gefertigt ist, dessen Oberfläche so ausgebildet ist, daß eine Lichtzu- und -ableitung zur Abtastspitze durchführbar ist.
9. Verfahren zur Herstellung eines Mikrobiegebalkens für die atomare Kraftmikroskopie, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Träger wenigstens ein fließfähiger polymerer Werkstoff aufgebracht, dieser einer Verfestigung und anschließender chemischer und/oder physikalischer Strukturierung unterworfen wird und nach Freilegung des Biegeelementes das Trägermaterial hinter der Fläche der Wirkrichtung des Biegeelementes entfernt wird.
10. Verfahren zur Herstellung eines Mikrobiegebalkens nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zumindest hinter den Flächenbereichen des Mikrobiegebalken, die vom Trägermaterial zu befreien sind, mit einer Opferschicht versehen wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

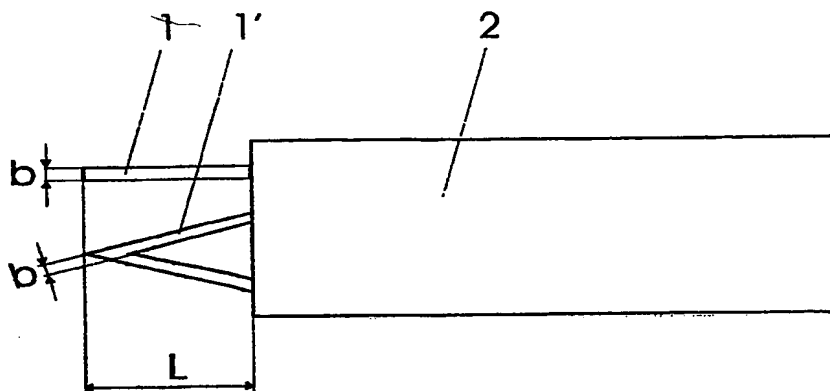


Fig. 1

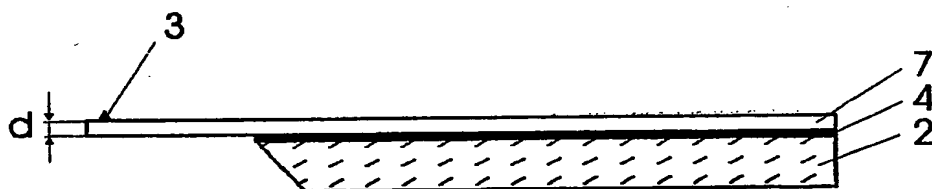


Fig. 2

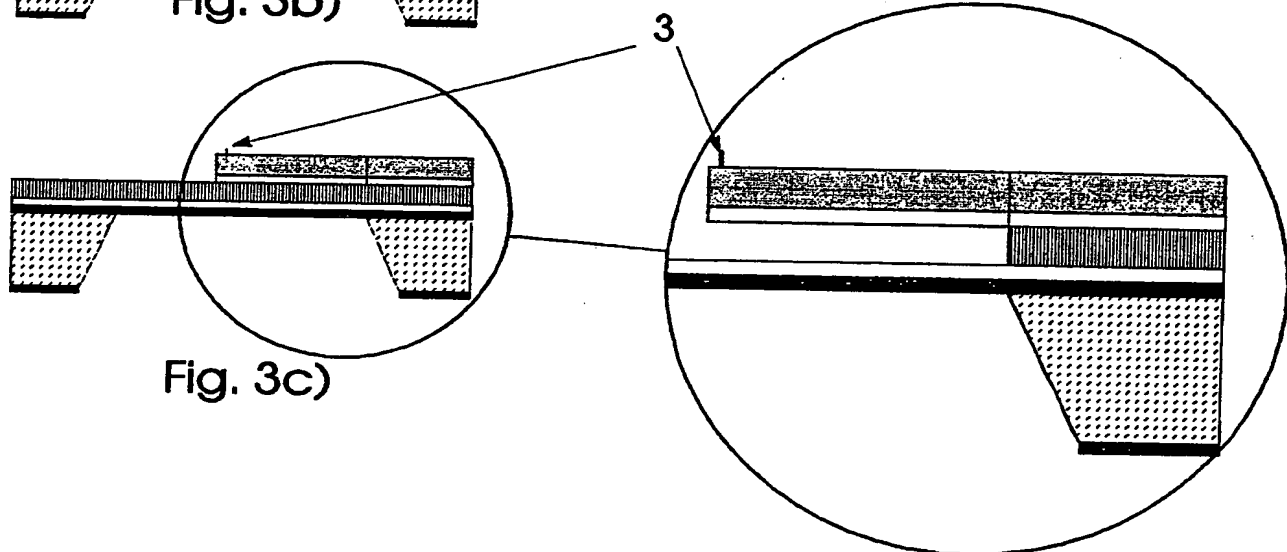
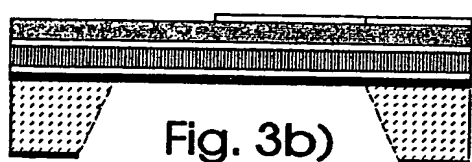
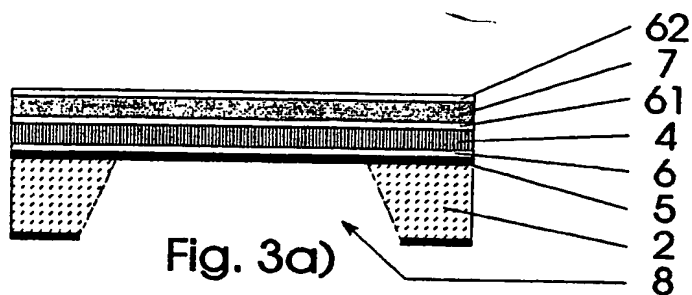


Fig. 3d)

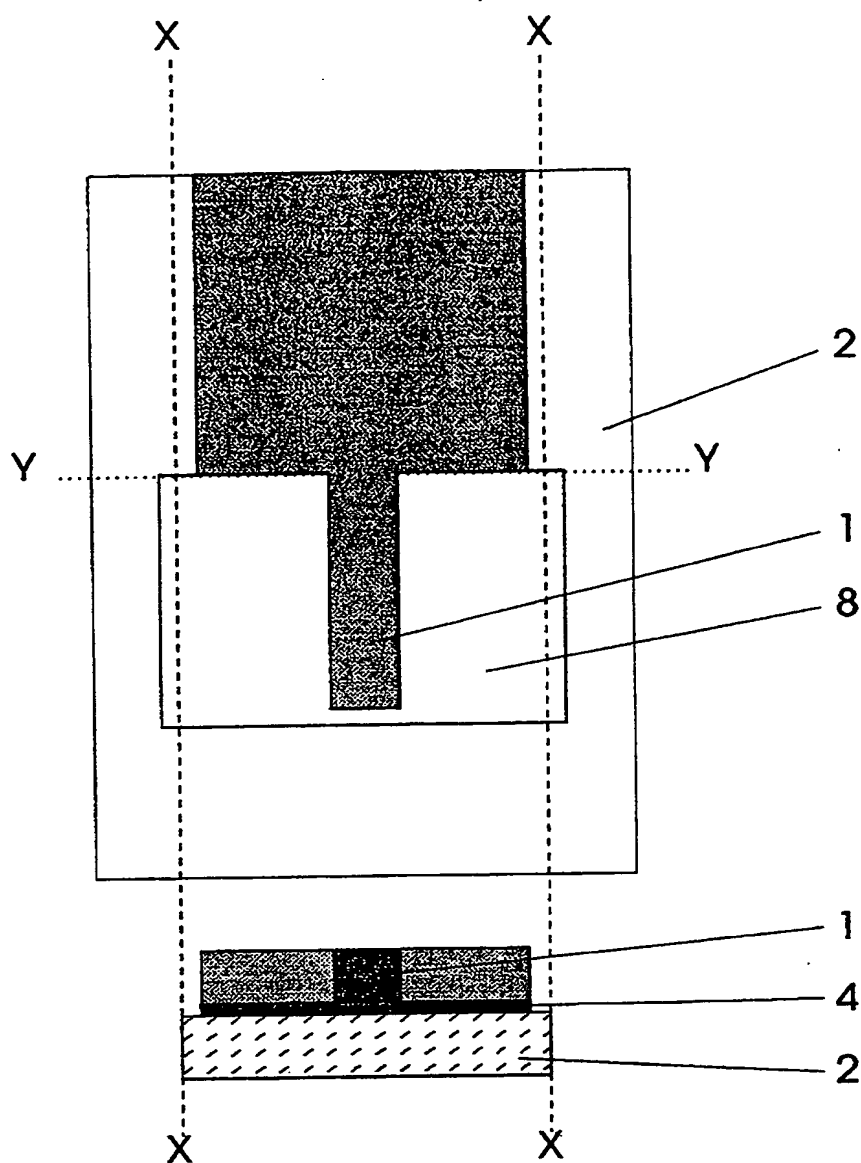


Fig. 3e